

(b)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 09 B 47/04

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördeneigenthum

DT 25 54 252 A

(11)

Offenlegungsschrift 25 54 252

(21)

Aktenzeichen:

P 25 54 252.3-43

(22)

Anmeldetag:

3. 12. 75

(43)

Offenlegungstag:

16. 6. 77

(30)

... Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(51)

Bezeichnung:

Verfahren zur Überführung von Rohkupferphthalocyaninen in eine Pigmentform

(71)

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

(72)

Erfinder:

Kranz, Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;
Jettmar, Werner, Dipl.-Ing. Dr., 6800 Mannheim;
Polster, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal

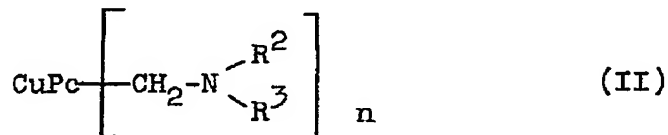
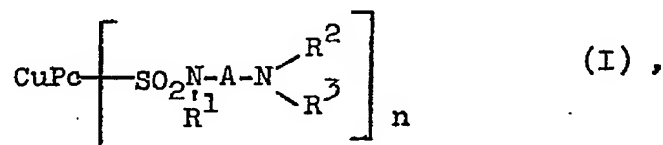
Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 25 54 252 A 1

2554252

Patentansprüche

1. Verfahren zur Überführung von Rohkupferphthalocyaninen in eine Pigmentform durch Behandlung von feinteiligen, in der Kristallisation gestörten und stark agglomerierten Kupferphthalocyaninen, deren Primärteilchengröße unter 0,1 μ liegt und die durch Kugelmahlung von Rohkupferphthalocyaninen in Gegenwart oder vorzugsweise in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln erhalten werden, in organischer oder wässrig-organischer Phase in der Wärme, dadurch gekennzeichnet, daß man das Mahlgut in Gegenwart von 0,5 bis 7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Rohkupferphthalocyanin, eines oder mehrerer basischer Kupferphthalocyanine der Formel



oder Gemischen davon, in denen

CuPc ein n-wertiger Kupferphthalocyaninrest,

R¹ Wasserstoffatom oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

A ein Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen,

R² Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkoxyalkyl mit 3 bis 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 6 bis 8 C-Atomen,

R³ ein Wasserstoffatom, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 6 bis 8 C-Atomen,

oder die Gruppe $\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^2 \\ \text{R}^3 \end{array}$ einen gesättigten heterocyclischen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls noch ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom als Ringglied enthalten kann, und

n 1 bis 6

bedeuten, in das organische oder wässrig-organische Medium einträgt und das Gemisch bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 180 °C hält, bis das Pigment optimale Farbstärke aufweist und dann das Pigment in bekannter Weise isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 bis 4 Gew.%, bezogen auf Kupferphthalocyanin, an basischem Kupferphthalocyanin verwendet.

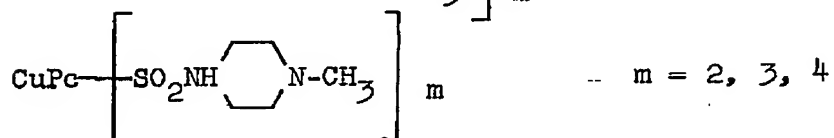
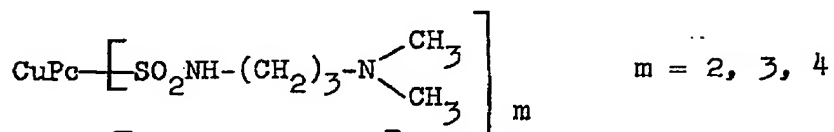
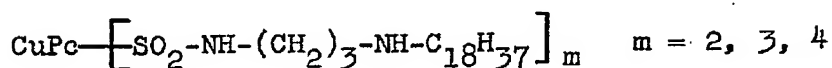
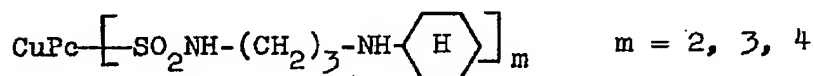
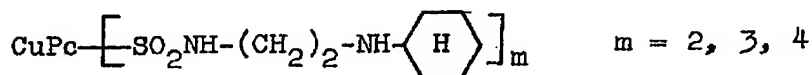
-21-

700824/0978

-2-

2554252

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als basische Kupferphthalocyanine



oder Gemische davon verwendet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Flüssigkeit aliphatische Ketone mit 3 bis 10 C-Atomen, gesättigte cyclische Äther mit 4 bis 10 C-Atomen, aliphatische Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen, Benzolkohlenwasserstoff, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 8 C-Atomen oder aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe mit 1 bis 4 C-Atomen verwendet.

BASF Aktiengesellschaft

hs

709824/0978

BASF Aktiengesellschaft

- 3 -

2554252

Unser Zeichen: O.Z. 31 711 Noe/ah

6700 Ludwigshafen, 2.12.1975

Verfahren zur Überführung von Rohkupferphthalocyaninen in eine Pigmentform

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überführung von Rohkupferphthalocyaninen in eine Pigmentform, die farbstarke Färbungen gibt.

Da die bei der Synthese erhaltenen unlöslichen Farbstoffe (= Rohpigmente) in den meisten Fällen nicht in einer Form (Kristallform, Teilchengröße) anfallen, in der sie für coloristische Zwecke optimale Eigenschaften, insbesondere optimale Farbstärke, aufweisen, müssen diese Rohpigmente in geeignete Pigmentformen überführt werden. Diese Überführung oder Umwandlung in eine für die coloristische Anwendung geeignete Form wird auch als Finish oder Formierung bezeichnet.

Beim Finish von Rohpigmenten ist ein Hauptproblem, die Bedingungen so auszuwählen und einzuhalten, damit das Verfahrensprodukt möglichst die Teilchengröße aufweist, die dem Produkt optimale coloristische Eigenschaften verleiht. Über- wie auch Unterschreitung einer bestimmten Größe der Kristalle wirken sich gleich aus: das Pigment hat keine optimalen coloristischen Eigenschaften.

Die Formierung des Rohpigmentes kann durch im Rohpigment enthaltene Verunreinigungen oder Nebenprodukte oder auch durch Zusätze, die vor oder während der Formierung zugegeben werden können, beeinflusst werden, wenn diese während der bei der Formierung erfolgenden Rekristallisation in dem Kristall eingebaut oder auf der Oberfläche des Kristalles abgelagert werden.

Bei der Formierung von feindispersen Rohkupferphthalocyaninen in

378/75

-2-

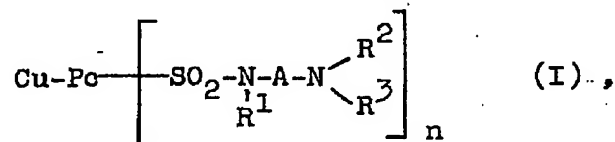
709826/0978

2554252

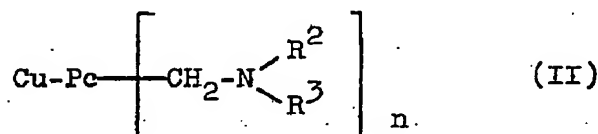
organischen Medien oder wässrig organischen Medien neigen die Pigmentpartikel zum "Überkristallisieren", d.h. das Längenwachstum der Kristalle wird begünstigt, wodurch in vielen Fällen nadel- oder stangenförmige Kristalle entstehen. Solche Pigmente weisen nur mässige coloristische Eigenschaften auf.

Der Effekt des "Überkristallisierens" - auch als "Überfinishen" bezeichnet - tritt besonders dann auf, wenn zur Erzielung besonderer Pigmenteigenschaften das feindisperse Rohpigment vorher mit Schwefelsäure, z.B. zur Umwandlung in die α -Modifikation, behandelt worden ist.

Es wurde nun gefunden, daß man die Nachteile des Überkristallisierens bei der Überführung von Rohkupferphthalocyaninen in eine Pigmentform durch Behandlung von feinteiligen, in der Kristallisation gestörten und stark agglomerierten rohen Kupferphthalocyaninen, deren Primärteilchengröße unter 0,1 μ m liegt und die durch Kugelmahlung von Rohkupferphthalocyaninen in Gegenwart oder vorzugsweise in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln erhalten werden, in einem organischen oder organisch-wässrigen Medium praktisch ganz verhindern kann, wenn man das Mahlgut in Gegenwart von 0,5 bis 7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Rohkupferphthalocyanin, eines oder mehrerer basischer Kupferphthalocyanine der Formel



oder



oder Gemischen davon, in denen

CuPc ein n-wertiger Kupferphthalocyaninrest,

R^1 ein Wasserstoffatom oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

A ein Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen,

-3-

709824/0978

-5-

2554252

A² Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 6 bis 8 C-Atomen,
 R³ ein Wasserstoffatom, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 6 bis 8 C-Atomen oder

die Gruppe $-N \begin{smallmatrix} R^2 \\ \diagup \\ R^3 \end{smallmatrix}$ einen gesättigten heterocyclischen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls noch ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom als Ringglied enthalten kann, und n 1 bis 6

bedeuten, in das organische oder wässrig-organische Medium einträgt und das Gemisch bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 180°C hält bis das Pigment optimale Farbstärke aufweist und dann das Pigment in bekannter Weise isoliert.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man farbstarke Pigmente des Kupferphthalocyanins, die eine gute Teilchengrößenverteilung aufweisen.

Als Ausgangsmaterial dient fein verteiltes Rohkupferphthalocyanin das durch Vermahlen von rohem Kupferphthalocyanin in der Kugelmühle in Anwesenheit, vor allem aber in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln, wie Salzen, z.B. Steinsalz, Natriumsulfat oder Calciumchlorid u.a., erhalten wird. Als Rohkupferphthalocyanin ist sowohl praktisch halogenfreies, wie solches mit einem Chlorgehalt von bis zu 5 Gewichtsprozent, entsprechend dem Monochlorkupferphthalocyanin, geeignet. Bei der Kugelmahlung wird das in der Regel in der β -Modifikation vorliegende rohe Kupferphthalocyanin zu einem Teil in die α -Modifikation umgewandelt, d.h. das Mahlgut ist ein Gemisch eines Kupferphthalocyanins aus der β - und der α -Modifikation. Das Mahlgut ist wegen der beim Mahlen zerschlagenen Kristalle und der dadurch vorhandenen hohen Oberflächenladungen sehr stark agglomeriert. Die Agglomerate, die bis zu 150 μ groß sind, werden aus Teilchen, die als Primärteilchen bezeichnet werden, gebildet, die kleiner als 0,1 μ sind. Die Primärteilchengröße liegt vorzugsweise im Mittel zwischen 0,05 und 0,01 μ . Dieses feinteilige Mahlgut wird vorteilhafterweise durch 15- bis 40stündiges Mahlen von Rohkupferphthalocyanin in der Kugel-

-4-

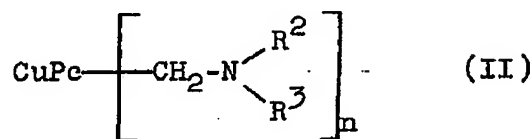
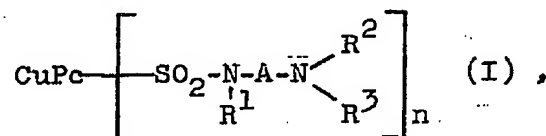
709824/0978

2554252

mühle ohne Mahlhilfsmittel erhalten.

Als Ausgangsmaterial kommt auch solches Rohkupferphthalocyanin in Betracht, das durch Quellen des vorstehend beschriebenen feinteiligen Rohkupferphthalocyanins (Mahlgut) in 60 bis 80 gewichtsprozentiger Schwefelsäure erhalten wird. Das so erhaltene feinteilige Rohpigment liegt in der α -Modifikation vor. Aus diesem Ausgangsmaterial können z.B. Kupferphthalocyaninpigmente hergestellt werden, die besondere Eigenschaften aufweisen.

Als basische Kupferphthalocyanine, die bei dem Verfahren der Erfindung als Wachstumsregulatoren wirken, kommen solche der Formeln



oder Gemische davon in Betracht. In den Formeln haben R^1 , R^2 , R^3 , A und n folgende Bedeutung:

- R^1 Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl, oder vorzugsweise ein Wasserstoffatom,
 R^2 Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkoxyalkyl mit 3 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyl mit 6 bis 8 C-Atomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Isohexyl, Octyl, 2-Äthylhexyl, Nonyl, Decyl, Isodecyl, Dodecyl, Stearyl, Palmityl, Oleyl, 2-Methoxyäthyl, 2-Äthoxyäthyl, 2-Butoxyäthyl, 3-Äthoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 3-Butoxypropyl, 3-(2'-Äthylhexoxy)-propyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl und Dimethylcyclohexyl,

709824/0978

2554252

R^3 ein Wasserstoffatom oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, wie die für R^1 genannten Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl,

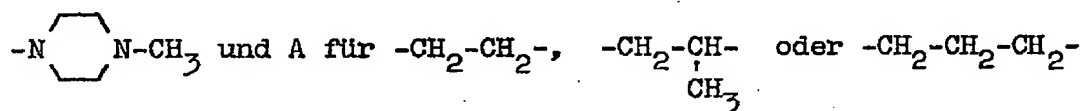
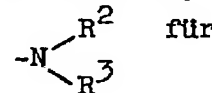
A ein lineares oder verzweigtes Alkyl mit 2 bis 6 C-Atomen, wie Butylen-1,2 und -1,3, Hexylen-1,6, vorzugsweise Äthylen-1,2, Propylen-1,2 und Propylen-1,3.

Die Gruppe $-N \begin{smallmatrix} R^2 \\ R^3 \end{smallmatrix}$ kann auch für einen gesättigten 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring stehen, der außerdem als Ring-

glied eine $-O-$; $-N-$ oder $-S-$ Gruppe enthalten kann, worin R^1 für Wasserstoff oder vorzugsweise für Methyl oder Äthyl steht. Im einzelnen sind z.B. zu nennen: der Rest des N-Piperidyls, N-Morpholinyls, N'-Methyl-N-piperazinyls, N-Thiomorpholinyls oder N-Hexamethylenimins ($-N(CH_2)_6$).

n ist eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 2 und 4.

Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen sind als basische Kupferphthalocyanine der Formeln I und II solche bevorzugt, in denen R^1 für ein Wasserstoffatom, R^2 für Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Cyclohexyl oder Methylcyclohexyl, R^3 für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Cyclohexyl oder



steht. n ist vorzugsweise eine Zahl zwischen 2 bis 4.

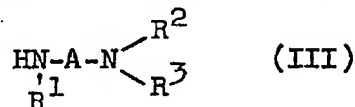
Die Menge an basischen Kupferphthalocyaninen beträgt in der Regel 0,5 bis 7, vorzugsweise 1 bis 4 Gewichtsprozent, bezogen auf das feinteilige, rohe Kupferphthalocyanin (Mahlgut).

Die als Wachstumsregulatoren verwendeten basischen Kupferphthalocyanine sind bekannt oder können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Umsetzen von Kupferphthalocyaninmono-

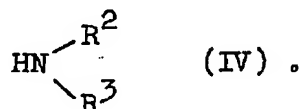
-8-

2554252

bis -hexa-sulfonsäurechloriden mit den Diaminen der Formel



oder durch Umsetzen des Mono- bis Hexachlormethylkupferphthalocyanins mit Aminen der Formel



Eine weitere Möglichkeit besteht darin, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ -Gruppen tragende Kupferphthalocyanine zu alkylieren.

Als basische Kupferphthalocyanine der Formel II kommen für das erfindungsgemäße Verfahren z.B. Umsetzungsprodukte von Chlormethylkupferphthalocyaninen, die eine bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Chlormethylgruppen tragen, oder von deren Gemischen mit Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, Amylamin, Hexylamin, Octylamin, 2-Äthylhexylamin, Decylamin, Dodecylamin, Stearylamin, Palmitylamin, 3-(2'-Äthylhexyloxy)-propylamin, 3-Methoxypropylamin, 3-Äthoxypropylamin, 3-Propoxypropylamin, 3-Butoxypropylamin, 2-Methoxyäthylamin, 2-Äthoxyäthylamin, 2-Butoxyäthylamin, Cyclohexylamin, N,N-Biscyclohexylamin, N-Methylcyclohexylamin, Piperidin, Morpholin, N'-Methylpiperazin, Thiomorpholin, Hexamethylenimin ($\text{HN}(\text{CH}_2)_6$) oder Gemische davon in Betracht.

Als basische Kupferphthalocyanine der Formel I kommen Umsetzungsprodukte von Gemischen aus Mono- bis Hexasulfonsäurechloriden des Kupferphthalocyanins, vorzugsweise von Kupferphthalocyaninsulfonsäurechloridgemischen, die im Mittel 2 bis 4 Sulfonsäurechloridgruppen enthalten, mit Diaminen der Formel (III) in Betracht.

Als Aminkomponenten sind z.B. im einzelnen zu nennen:

2-Dimethylamino-äthylamin, 2-Diäthylamino-äthylamin, 2-Dipropylamino-äthylamin, 2-Dibutylamino-äthylamin, 3-Dimethylaminopropylamin, 3-Diäthylamino-propylamin, 3-Dibutylamino-propylamin,

-7-

709824/0978

-9-

2554252

2-Cyclohexylamino-äthylamin, 3-Cyclohexylamino-propylamin, 3-(Methylcyclohexylamino)-propylamin, 2-Stearylamin-äthylamin, 3-Stearylamin-propylamin, N'-Methylpiperazin, 4-Diäthylamino-1-methyl-butylamin-(1).

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird allgemein so durchgeführt, daß man das Mahlgut in Gegenwart der genannten basischen Kupferphthalocyanine in die organische oder organisch-wässrige Phase einträgt. Das basische Kupferphthalocyanin kann der Flüssigkeit vorher zugegeben oder zusammen mit dem Mahlgut in die Flüssigkeit eingetragen werden. Vorzugsweise wird man eine Mischung aus dem Mahlgut und dem basischen Kupferphthalocyanin eintragen, die durch Mahlen von basischem Kupferphthalocyanin mit Rohkupferphthalocyanin erhalten wird. Das basische Kupferphthalocyanin kann zu Beginn oder auch erst am Ende des Mahlvorganges dem Kupferphthalocyanin zugegeben werden. Entscheidend ist, daß das als Wachstumsregulator verwendete basische Kupferphthalocyanin von Anfang an bei der Formierung zugegeben ist.

Als organische Flüssigkeit oder als organischer Bestandteil der organisch-wässrigen Phase, in der die Formierung des gemahlenden Rohpigmentes in die Pigmentform erfolgt, kommen aliphatische Ketone mit 3 bis 10 C-Atomen, gesättigte cyclische Äther mit 4 bis 10 C-Atomen, aliphatische Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen, Benzolkohlenwasserstoffe, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 8 C-Atomen oder aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe mit 1 bis 4 C-Atomen in Betracht. Als Ketone mit 3 bis 10 C-Atomen sind z.B. im einzelnen zu nennen: Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon oder Gemische davon.

Als cyclische gesättigte Äther mit 4 bis 10 C-Atomen kommen z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Tetrahydropyran oder Gemische davon in Betracht.

Aus der Gruppe der aliphatischen Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen

-8-

709824/0978

- 10 -

2554252

sind z.B. zu nennen: Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec. Butanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, n-Hexanol, Isohexanol, Heptanol, Isoheptanol, Octanol, Isooctanol, 2-Äthylhexanol oder Gemische davon.

Als Benzolkohlenwasserstoffe, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe oder aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe kommen z.B. in Betracht: Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen,

Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Methylcyclopentan, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichloräthan, Trichloräthan, Tetrachloräthan, Propylchlorid, Butylchlorid, Dichlorpropan, Dichlorbutan oder Gemische davon.

Aus wirtschaftlichen und coloristischen Gründen verwendet man als organische Flüssigkeit vorzugsweise Methyläthylketon, Diäthylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Isobutanol, Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthan, Dichlorpropan, Trichloräthylen oder Tetrachloräthan oder Gemische dieser Flüssigkeiten.

Die Menge der angewandten organischen Flüssigkeit ist nicht kritisch und kann daher innerhalb eines weiten Bereiches variiert werden, wenn das Gemisch vor, während und nach der Formierung rührbar ist. Im allgemeinen wendet man die 2 bis 20, vorzugsweise die 2,5-bis 10fache Gewichtsmenge, bezogen auf das Mahlgut an.

Verwendet man zur Formierung Mischungen aus Wasser und organischer Flüssigkeit, so kann das Verhältnis von Wasser zur organischen Flüssigkeit innerhalb eines weiten Bereiches variiert werden. In der Regel verwendet man Gemische deren Verhältnis von Wasser zu organischer Flüssigkeit zwischen 1:100 und 6:1, vorzugsweise zwischen 1:2 und 4:1 Gewichtsteilen liegt.

Das Verhältnis von Mahlgut zu flüssiger Phase ist praktisch das gleiche wie bei der Formierung in der reinen organischen Phase.

Die Formierung des Mahlgutes erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen im Bereich zwischen Raumtemperatur und 180°C, vorzugs-

-9-

709824/0978

-11-

2554252

weise im Temperaturbereich zwischen 20 und 130°C.

Im Falle der Formierung in wässrig-organischer Phase arbeitet man vorzugsweise bei der Siedetemperatur der Mischung unter Normaldruck. Die Formierung kann auch unter Druck erfolgen, wobei man dann bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes der verwendeten organischen Flüssigkeit oder oberhalb des Siedepunktes des Azeotrops aus Wasser und der organischen Flüssigkeit arbeiten kann.

Die Dauer der Formierung ist von der Temperatur und von der angewandten organischen Flüssigkeit abhängig und liegt zwischen 0,2 und 10 Stunden. Nach der Beendigung der Formierung wird das Formierungsgemisch in üblicher Weise aufgearbeitet und das Pigment isoliert.

Zweckmäßigerweise wird die organische Flüssigkeit als azeotropes Gemisch oder durch Verdünnen mit Wasser entfernt. Das Pigment wird aus der wässrigen Phase abgetrennt, z.B. durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren. Das Filtergut wird gegebenenfalls gewaschen und kann dann getrocknet oder in feuchter Form weiterverarbeitet werden.

Das azeotrope Destillat kann nach Ergänzung der fehlenden oder in zu geringer Menge vorhandenen Bestandteile wieder für die Formierung verwendet werden.

Gegenüber Kupferphthalocyaninpigment, die unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch in Abwesenheit von basischen Kupferphthalocyaninen formiert worden sind, weisen die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte eine deutlich höhere Farbstärke und einen etwas reineren Farbton auf.

Das Verfahren wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Die im folgenden genannten Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. CuPc = Kupferphthalocyanin.

-10-

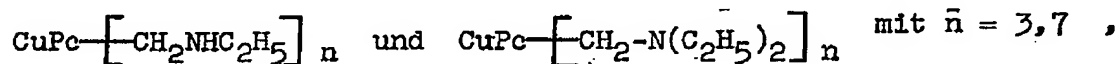
700021/0078

-12-

2554252

Beispiel 1

100 Teile eines Gemisches aus 98 Teilen eines aus Phthalodinitril und Kupfer-I-chlorid nach dem Lösungsmittelverfahren hergestellten Rohkupferphthalocyanins, und 2 Teile eines Gemisches aus



das 30 Stunden lang ohne jegliches Mahlhilfsmittel in einer Kugelmühle vermahlen wurde, wird in eine Mischung aus 240 Teilen Butanon-2 und 200 Teilen Wasser eingetragen und das Gemisch 5 Stunden auf Siedetemperatur gehalten. Dann destilliert man Butanon als Azeotrop mit Wasser ab und filtriert das Pigment aus der wässrigen Phase.

Nach dem Trocknen erhält man 99,8 Teile eines Phthalocyaninpigmentes der β -Modifikation mit einer durch Adsorption von Stickstoff bestimmten spezifischen Oberfläche nach BET (BET = Verfahren nach St. Brunauer, P.H. Emmet und E. Teller, J.Amer.Chem.Soc. 60, 309 (1938)) von 68,1 m²/g. Das Pigment ist deutlich farbstärker und gibt Färbungen mit einem reineren Farbton als ein unter sonst gleichen Bedingungen jedoch in Abwesenheit des basischen Kupferphthalocyanins formiertes Pigment (Vergleich). Letzteres hat eine Oberfläche von 53,1 m²/g, bestimmt nach BET.

Das erfindungsgemäß erhaltene Pigment gibt außerdem im Nitrocellulose-tiefdruck deutlich transparentere Lackierungen als das Vergleichspigment.

Beispiel 2 bis 4

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch ein Rohkupferphthalocyanin, das aus Phthalsäureanhydrid, Harnstoff und Kupfer-I-chlorid nach dem Lösungsmittelverfahren hergestellt worden ist.

-11-

709824/0978

- 13 -

2554252

Dem Rohkupferphthalocyanin werden vor dem Mahlen die in der Tabelle angegebenen Mengen eines Gemisches aus $\text{CuPc}-\left[\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5\right]_n$ und $\text{CuPc}-\left[\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\right]_n$ mit $\bar{n} \approx 3,8$ zugegeben.

Die Eigenschaften der erhaltenen Pigmente sind in der Tabelle zusammengestellt:

Beisp.	Zusatz an basischem CuPc +)	Pigment		
		Spezif. Oberfläche nach BET m^2/g	Farbstärke ⁺⁺)	Farbton ⁺⁺)
2	1	59,9	$\approx 3\%$ stärker	Spur reiner
3	2	69,7	16 % "	etwas reiner
4	3	77,0	22 % "	deutlich reiner
Vergleich	0	58,8	Vergleich	Vergleich

+) bezogen auf CuPc

++) bezogen auf Vergleich

Beispiele 5 bis 7

Je 100 Teile eines aus o-Phthalodinitril und Kupfer-I-chlorid nach dem Lösungsmittelverfahren erhaltenen Rohkupferphthalocyanins werden mit den in der Tabelle angegebenen Mengen eines Gemisches

$\text{CuPc}-\left[\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5\right]_n$ und $\text{CuPc}-\left[\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\right]_n$ mit $n = 3$ und 4 30 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen. Das Mahlgut wird dann in eine Mischung aus 400 Teilen Tetrahydrofuran und 300 Teilen 10prozentiger Kochsalzlösung 5 Stunden auf Siedetemperatur erhitzt. Das Tetrahydrofuran wird dann abdestilliert, die wässrige Suspension filtriert und das Filtergut getrocknet. Man erhält je 100 Teile der Pigmente, welche die in der Tabelle genannten Eigenschaften aufweisen.

-12-

709824/0978

-14-

2554252

Zum Vergleich wurde das gleiche Rohkupferphthalocyanin in Abwesenheit von basischen Kupferphthalocyaninderivaten formiert.

Beisp.	Zusatz an basischem CuPc +) %	Pigment Spezif. Oberfläche nach BET m^2/g	Farbstärke ⁺⁺)	Farbton ⁺⁺)
5	1	54,7	3 % stärker	ein wenig reiner
6	2	61,5	7 % "	
7	3	63,8	9 % "	etwas reiner
Vergleich	0	48,7	Vergleich	Vergl.

+) bezogen auf CuPc

++) bezogen auf Vergleich

Beispiel 8

100 Teile eines aus o-Phthalodinitril und Kupfer-I-chlorid nach dem Lösungsmittelverfahren hergestellten Rohkupferphthalocyanins werden 30 Stunden in Abwesenheit von Mahlhilfsmittel in der Kugelmühle gemahlen. Dem Mahlgut werden 2,5 Teile eines Gemisches aus $CuPc-[CH_2-NHC_2H_5]_n$ und $CuPc-[CH_2-N(C_2H_5)]_n$; $n = 3$ u. 4

zugegeben und die Mischung homogenisiert. Diese Mischung wird dann in 600 Teile 63prozentige Schwefelsäure eingetragen und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird auf Eis-Wasser ausgetragen und die Suspension filtriert. Das Filtergut, das vollständig aus der α -Modifikation besteht, wird dann mit 100 Teilen Isobutanol versetzt und der Wassergehalt durch Zugabe von Wasser auf insgesamt 400 Teile eingestellt. Die Suspension wird 5 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt, dann wird das Isobutanol als Azeotrop abdestilliert und das Pigment aus der wässrigen Suspension abgetrennt.

-13-

709824/0978

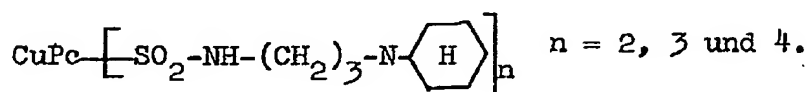
- 15 -

2554252

Man erhält 100 Teile eines Kupferphthalocyaninpigments der α -Modifikation, das eine spezifische Oberfläche von $67,3 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und das um 9 % farbstärker ist als ein Pigment, das in der gleichen Weise, jedoch in Abwesenheit von basischen Kupferphthalocyaninverbindungen formiert worden ist. Letzteres hat eine spezifische Oberfläche nach BET von $58,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Gegenüber einem Kupferphthalocyaninpigment, das durch Vermahlen in Gegenwart der 10fachen Menge an Steinsalz erhalten wird, ist das erfindungsgemäße Pigment um ca. 16 % farbstärker.

Beispiel 9

Man arbeitet wie in Beispiel 8, verwendet jedoch als basisches Kupferphthalocyaninderivat 3 Teile eines Gemisches aus



Man erhält 100 Teile eines Pigmentes, das eine BET-Oberfläche von $71,0 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und das ca. 6 % farbstärker ist als das Vergleichspigment, das ohne basisches Kupferphthalocyanin formiert worden ist.

Beispiel 10

Man arbeitet wie in Beispiel 8 angegeben, verwendet jedoch ein Mahlgut, das durch Mahlen von 97,5 Teilen Rohkupferphthalocyanin und 2,5 Teilen des in Beispiel 8 genannten basischen Phthalocyaninderivates erhalten wird.

Man erhält ein Kupferphthalocyaninpigment, das praktisch die gleiche Farbstärke wie das nach Beispiel 8 erhaltene aufweist, jedoch farbtoneinere Färbungen gibt (α -Modifikation). Die spezifische Oberfläche nach BET; $71,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Beispiel 11

97,5 Teile Rohkupferphthalocyanin, in Form des nach dem Backver-

-14-

7043317707

2554254

fahren aus Phthalodinitril und Kupfer-I-chlorid in Gegenwart von Natriumsulfat und/oder Natriumchlorid erhältlichen Rohproduktes (d.h. das Rohprodukt enthält 50 % Salz) wird mit 2,5 Teilen eines Gemisches aus $\text{CuPc}-\left[\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3\right]_n$ und $\text{CuPc}-\left[\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)\right]_n$

$\bar{n} = 3,5$; 30 Stunden in der Kugelmühle gemahlen. Das Mahlprodukt wird in Wasser eingetragen und so das Salz entfernt. Die Suspension wird filtriert und das Filtergut gewaschen.

Das Filtergut wird mit 160 Teilen Tetrahydrofuran und 100 Teilen 10prozentiger Natronlauge 5 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Das Tetrahydrofuran wird dann abdestilliert, das Pigment aus der wässrigen Suspension abgetrennt und das Filtergut mit Wasser neutral gewaschen.

Man erhält 100 Teile eines Pigmentes mit einer BET-Oberfläche von $83,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Pigment ist im Farbton röter als das Vergleichspigment, das in gleicher Weise jedoch in Abwesenheit von basischen Kupferphthalocyaninverbindungen erhalten wird (spezifische Oberfläche nach BET $75,5 \text{ m}^2/\text{g}$).

Beispiel 12

150 Teile des in Beispiel 11 genannten Rohkupferphthalocyanins werden 30 Stunden in der Kugelmühle gemahlen. Dem Mahlgut werden 3 Teile einer Mischung aus $\text{CuPc}-\left[\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5\right]_n$ und $\text{CuPc}-\left[\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\right]_n$ $n = 2, 3$ und 4

zugegeben und die homogene Mischung in 500 Teile 69prozentige Schwefelsäure eingetragen. Das Gemisch wird 6 Stunden bei 35° gerührt und dann in Wasser eingetragen. Diese Suspension wird filtriert und mit Wasser einige Male gewaschen. Das Filtergut, das reines $\alpha\text{-CuPc}$ ist, wird dann feucht mit 80 Teilen Tetrahydrofuran und 40 Teilen 25prozentiger Natronlauge versetzt und die Suspension 6 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Dann wird

-15-

709824/0978

-17-

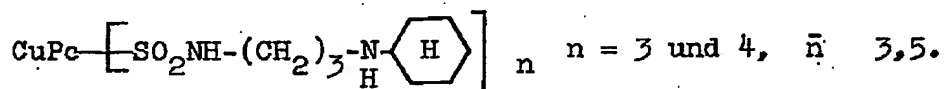
2554252

das Tetrahydrofuran abdestilliert, aus der wässrigen Suspension das Pigment abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen.

Man erhält 100 Teile Pigment, das eine spezifische Oberfläche nach BET von $88,5 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und das um 12 % farbstärker als ein Vergleichspigment ist, das unter sonst gleichen Bedingungen jedoch in Abwesenheit von basischen Kupferphthalocyaninen formiert worden ist (Oberfläche nach BET $70,6 \text{ m}^2/\text{g}$).

Beispiel 13

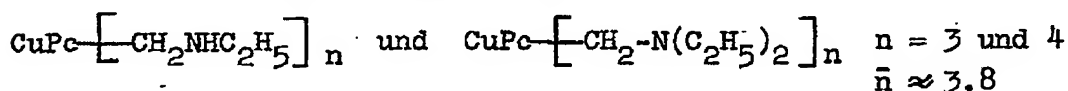
Man arbeitet wie in Beispiel 12 angegeben, verwendet jedoch als basisches Kupferphthalocyaninderivat 3 Teile eines Gemisches von



Das erhaltene Kupferphthalocyaninpigment hat eine spezifische Oberfläche nach BET von $84,8 \text{ m}^2/\text{g}$ und ist um ca. 8 % farbstärker als das Vergleichspigment.

Beispiel 14

Man arbeitet wie in Beispiel 12 angegeben, verwendet jedoch als Mahlgut ein Rohkupferphthalocyanin, das durch Mahlen von 148 Teilen Rohkupferphthalocyanin und 2 Teilen eines Gemisches aus



erhalten wurde.

Man erhält ca. 150 Teile eines Kupferphthalocyaninpigments mit einer spezifischen Oberfläche von $83,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Das Pigment ist ca. 10 % farbstärker als ein in Abwesenheit von basischen Kupferphthalocyaninverbindungen unter sonst gleichen Bedingungen formiertes Pigment.

-16-

709824/0978

-18-

2554252

Beispiel 15

- a) Eine Mischung aus 100 Teilen des in Beispiel 11 genannten Rohkupferphthalocyanins, 200 Teilen eines chlorfreien Rohkupferphthalocyanins, das aus o-Phthalodinitril und Kupfer-I-chlorid nach dem Lösungsmittelverfahren hergestellt worden ist, und 7,5 Teilen eines Gemisches von $\text{CuPc}-\left[\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\right]_n$ $\bar{n} = 3,4$ wird 20 Stunden in der Kugelmühle gemahlen. Das Mahlgut wird in die 20fach Menge Wasser eingetragen und in der Wärme gerührt bis das Salz gelöst ist. Die warme Suspension wird filtriert. Der feuchte Filterkuchen wird in 400 Teile Tetrahydrofuran und 200 Teile 6prozentiger Natronlauge eingetragen und 5 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Dann wird das Tetrahydrofuran abdestilliert, das Pigment filtriert und gewaschen. Man erhält 300 Teile eines Kupferphthalocyaninpigmentes, das gut zum Färben von Lacken geeignet ist. Spezifische Oberfläche nach BET $74 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Farbstärke liegt um 6 % über der, des nach (b) erhaltenen Vergleichspigments.

Das gleiche Ergebnis erzielt man, wenn man die beiden Rohkupferphthalocyanine getrennt mahlt und das basische Kupferphthalocyanin dem Mahlgut - einem der beiden oder beiden Komponenten - zusetzt.

- b) Vergleichspigment: 100 Teile des in Beispiel 11 genannten Rohkupferphthalocyanins und 200 Teile eines chlorfreien Kupferphthalocyanins (hergestellt aus o-Phthalodinitril und Kupfer-I-chlorid nach dem Lösungsmittelverfahren) werden 20 Stunden in der Kugelmühle gemahlen. Das Mahlgut wird dann wie unter a) angegeben zur Entfernung des Salzes in Wasser eingetragen und dann das Filtergut in Tetrahydrofuran/Wasser formiert. Man erhält 300 Teile eines Lackpigments das überwiegend in der β -Modifikation vorliegt. Die Oberfläche nach BET wurde mit $65 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt.

Beispiel 16

Eine Mischung aus 93 Teilen Rohkupferphthalocyanin und 7 Teilen

-17-

709824/0978

- 15 -

2554252

eines Gemisches aus $\text{CuPc}-\left[\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\right]_n$ $n = 3$ und 4
wird 28 Stunden in der Kugelmühle gemahlen.

8 Teile des Mahlgutes werden in 29 Teilen zur 35prozentigen Lösung eines Bindemittels für Druckfarben in Toluol eingerührt und 30 Minuten dispergiert. Zum Vergleich wurde eine Druckfarbe aus dem gleichen Rohkupferphthalocyanin hergestellt, das jedoch in Abwesenheit des basischen Kupferphthalocyanins gemahlen worden ist.

Die Druckfarben haben folgende Eigenschaften:

	Oberfläche nach BET m^2/g	Farb- stärke bezogen auf Vergleich	Reinheit des Farb- tons	Glanz
mit basischem CuPc	39,2	+10 %	reiner	15
ohne Zusatz (Vergleich)	22,1	Vergl.	Vergl.	7

Beispiele 17 bis 21

Das gleiche Ergebnis wie in den Beispielen 1,3,4,6,7,8,10,11 und 12 erhält man, wenn man anstelle der dort genannten basischen Kupferphthalocyanine X Teile der in der Tabelle genannten Kupferphthalocyaninverbindungen verwendet:

Beispiel	basisches Kupferphthalocyanin	X (Teile)
17	$\text{CuPc}-\left[\text{CO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\right]_n$	$n = 3 \text{ u. } 4$ 3
18	$\text{CuPc}-\left[\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2\right]_n$	$n = 3 \text{ u. } 4$ 2

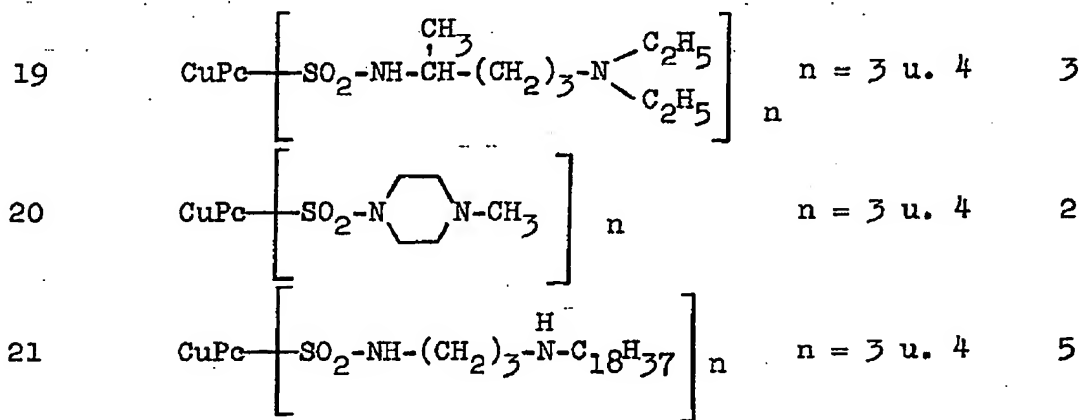
-18-

709824/0978

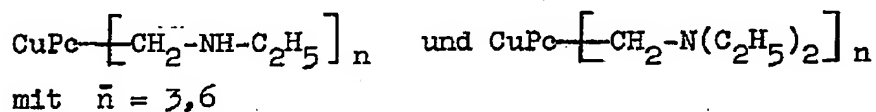
- 20 -

2554252

Beispiel basisches Kupferphthalocyanin

X
(Teile)Beispiel 22

a) 100 Teile Kupferphthalocyanin (hergestellt aus o-Phthalodinitril und Kupfer-I-chlorid nach dem Lösungsmittelverfahren) und 2 Teile einer Mischung aus



werden 30 Stunden ohne Mahlhilfsmittel in der Kugelmühle gemahlen.

Das Mahlgut wird in eine Mischung aus 240 Teilen Cyclohexan und 200 Teilen Wasser eingetragen und 5 Stunden bei Rückflusstemperatur gerührt. Dann wird das Cyclohexan abdestilliert und das formierte Pigment aus der wässrigen Suspension durch Filtrieren isoliert.

Das Pigment hat eine Oberfläche nach BET von 65 bis 66 m²/g und weist eine um 7 % höhere Farbstärke auf als das Vergleichspigment, das unter sonst gleichen Bedingungen jedoch in Abwesenheit von basischem Kupferphthalocyanin formiert worden ist (BET-Oberfläche 64 m²/g).

-19-

709824/0978

C.2. 31 711

• 21 -

2554252

Das erfindungsgemäß erhaltene Pigment weist außerdem einen etwas reineren Farbton auf als das Vergleichspigment.

Beispiel 23

Man verfährt wie in Beispiel 22 angegeben, führt jedoch die Formierung in 500 Teilen Cyclohexan (d.h. in Abwesenheit von Wasser) durch, so erhält man 100,5 Teile Pigment mit einer BET-Oberfläche von $74,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Das Pigment ist ca. 5 % farbstärker und gibt etwas reinere Färbungen als das Vergleichspigment, das in Abwesenheit von basischem Kupferphthalocyanin formiert worden ist (BET-Oberfläche $69,3 \text{ m}^2/\text{g}$).

Beispiel 24

Man verwendet das in Beispiel 22 beschriebene Mahlgut. Die Formierung erfolgt in 240 Teilen Chloroform und 200 Teilen Wasser bei Rückflusstemperatur. Dauer: zwei Stunden. Die Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 22 angegeben.

Ausbeute 101 Teile Pigment mit einer BET-Oberfläche von $46,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Pigment ist ca. 5 % farbstärker als ein unter sonst gleichen Bedingungen jedoch in Abwesenheit von basischem Kupferphthalocyanin formiertes Pigment.

Beispiel 25

Man arbeitet wie in Beispiel 23 angegeben, verwendet jedoch zur Formierung 500 Teile Chloroform. Nach 2stündigem Erwärmen auf Rückflusstemperatur wird Wasser zugegeben, das Chloroform abdestilliert und das Pigment aus der wässrigen Suspension abgetrennt.

Man erhält 101 Teile Pigment mit einer BET-Oberfläche von $75,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Dieses Pigment ist etwa 5 % farbstärker und im Farbton etwas reiner als ein unter sonst gleichen Bedingungen jedoch in Abwesenheit von basischen Kupferphthalocyaninen formiertes Kupferphthalocyanin.

-20-

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.076.889

(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.02109

(15) BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 22 janvier 1971, à 15 h 3 mn.
Date de la décision de délivrance..... 20 septembre 1971.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 41 du 15-10-1971.

(51) Classification internationale (Int. Cl.).. C 09 b 67/00//C 09 b 47/00.

(71) Déposant : Société dite : CIBA-GEIGY A.G., résidant en Suisse.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jean Casanova, Ingénieur-Conseil.

(54) Perfectionnement apporté à des matières pigmentaires.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 23 janvier 1970,
n. 3.330/1970 au nom de Gelgy (U.K.) Limited.*

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

71 02109

1

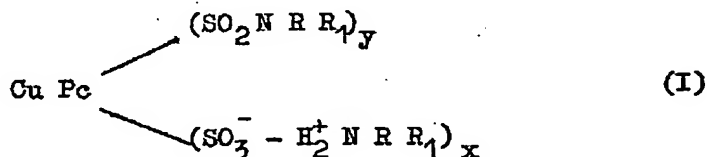
2076889

La présente invention concerne un procédé de traitement de pigments en vue notamment d'en améliorer l'éclat et les propriétés d'écoulement.

- Le brevet français n° 1 512124 au nom de la
- 5 Demanderesse décrit un procédé de traitement d'un pigment bleu de phtalocyanine métallifère qui consiste à mélanger le pigment, à l'état pigmentaire sec, avec un solvant aliphatique polaire qui est au moins partiellement miscible à l'eau, puis à séparer le solvant du pigment ainsi traité.
- 10 Ce traitement améliore beaucoup l'intensité d'éclat du pigment.

- Or, la Demanderesse a trouvé qu'en associant à ce traitement avec un solvant l'addition au bleu de phtalocyanine métallifère d'une phtalocyanine cuprifère spécifiée
- 15 ayant des groupes sulfonamides, on obtenait un pigment qui avait non seulement un plus grand éclat mais aussi de bien meilleures propriétés d'écoulement, en particulier dans des encres.

- Ainsi, la présente invention a pour objet un
- 20 procédé de préparation de pigments ayant un éclat et une brillance, une transparence et des propriétés d'écoulement améliorés, procédé dans lequel on met un pigment bleu de phtalocyanine métallifère, à l'état pigmentaire sec, en contact avec un solvant aliphatique polaire qui est au moins
- 25 partiellement miscible à l'eau, puis on sépare le solvant du pigment ainsi traité, ce procédé étant caractérisé par le fait que l'on ajoute au pigment, avant de le mettre en contact avec le solvant ou bien durant son contact avec celui-ci ou encore après qu'il a été séparé du solvant, une moindre
- 30 proportion d'un dérivé de phtalocyanine cuprifère de formule



- 35 dans laquelle Cu Pc représente le radical de la phtalocyanine cuprifère, chloré ou non chloré, R représente un radical alkylique pouvant avoir de 1 à 20 atomes de carbone ou bien un radical aryle et R₁ représente l'hydrogène ou un radical

71 02109

2

2076889

- alkylique pouvant avoir de 1 à 20 atomes de carbone ou encore un radical arylique, les radicaux alkyliques ou aryliques étant sans substituants ou bien portant des substituants hydroxyliques, amino, alkylamino ou amides, et x et y 5 représentent chacun le nombre 1, 2 ou 3, avec la condition que la somme $x + y$ soit égale à 2, 3 ou 4.

- Le métal du pigment bleu de phtalocyanine peut être le cuivre, le cobalt, le zinc, le cadmium, le nickel ou un autre métal de transition et la molécule de phtalocya- 10 mine peut contenir des halogènes, en particulier du chlore. On donne cependant la préférence à une phtalocyanine cuprifère, qui peut contenir facultivement jusqu'à 20% en poids de chlore. Parmi les complexes de cuivre, le pigment peut être, par exemple, un bleu de phtalocyanine sous la forme 15 alpha ou bêta ou bien un mélange de ces deux formes cristallines.

- Le pigment bleu de phtalocyanine métallifère que l'on traite avec le solvant et avec le dérivé de formule I est à l'état pigmentaire sec et on peut convertir en forme pigmentaire une matière initiale brute, non pigmentaire, 20 par toute méthode de conditionnement courante. Suivant une méthode préférée, on convertit la matière brute sèche en forme pigmentaire en la broyant avec un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux d'un acide organique ou minéral, de préférence d'un acide organique ayant de 1 à 4 atomes de 25 carbone, en particulier l'acide acétique, ou bien de l'acide chlorhydrique ou sulfurique ou d'un mélange de ces acides. Des sels particuliers en présence desquels on pourra avantageusement effectuer le broyage sont donc les chlorures de sodium, de calcium et de potassium, les sulfates de sodium 30 et de magnésium ainsi que l'acétate de sodium et l'acétate de calcium. La proportion de sel utilisée dans le broyage pourra être comprise entre 50 et 1000%, de préférence entre 200 et 500%, du poids de la phtalocyanine métallifère brute. Le broyage de la matière brute sèche peut être exécuté 35 avec seulement le sel ou bien aussi en présence d'une petite quantité d'un solvant organique, par exemple d'un hydrocarbure ou d'une amine, en particulier le toluène ou le xylène ou encore la diméthylamine ou la diéthylaniline.

- Dans d'autres modes d'exécution moins préférables, 40 on peut convertir en forme pigmentaire la phtalocyanine brute